

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14393 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 251/00,
220/00, C08B 31/00, C08L 3/00, D21H 17/00

(DE). SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Römerstr.
7a, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08897

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Burdchle, Pagenberg,
Geissler, Altenburg, Dost, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2001 (01.08.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CN, ID, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 39 388.8 11. August 2000 (11.08.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHN, Ingolf
[DE/DE]; Wintersteiner Strasse 24, 99891 Schmerbach

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER DISPERSIONS CONTAINING STARCH

(54) Bezeichnung: STÄRKEHALTIGE POLYMERDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polymer dispersion by copolymerisation of 20 - 70 weight parts of a monomer mixture comprising c) 2.5 - 100 wt. % of one or more (meth) acrylic acid esters of monovalent, saturated C₃-C₈ alcohols as monomers A, and 0 - 97.5 wt. % of one or more other ethylenically unsaturated monomers as monomers B in 100 weight parts of an aqueous solution which contains 5 - 35 wt. % of a starch or a starch derivative, in emulsion polymerisation in the presence of an initiator containing peroxide groups, whereby the initiator and monomer can be continually dosed. In a first supply period of 5 - 60 minutes a first amount of an initiator is dosed and in a second supply period of 15 - 180 minutes a second amount of an initiator is dosed. The first amount of initiator is greater than the second amount of initiator.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Polymerdispersion durch Copolymerisation von 20 bis 70 Gewichtsteilen eines Monomergemischs aus c) 2,5 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer (Meth)Acrylsäureester von einwertigen, gesättigten C₃-C₈-Alkoholen als Monomere A, und d) 0 bis 97,5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere als Monomere B in 100 Gewichtsteilen einer wässrigen Lösung, die 5 bis 35 Gew.-% einer Stärke oder eines Stärkederivats enthält, in Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Peroxidgruppen enthaltenden Initiators, bei dem Initiator und Monomere kontinuierlich zudosiert werden, wobei in einem ersten Zulauf-Zeitraum von 5 bis 60 Minuten eine erste Initiatormenge und in einem zweiten Zulauf-Zeitraum von 15 bis 180 Minuten eine zweite Initiatormenge zudosiert wird, wobei die erste Initiatormenge grösser als die zweite Initiatormenge ist.

WO 02/14393 A1

Stärkehaltige Polymerdispersionen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stärkehaltiger Polymerdispersionen, die stärkehaltigen Polymerdispersionen selbst sowie ihre Verwendung.

- 10 Polymerdispersionen, die zur Stabilisierung der Polymerteilchen Stärke oder Stärkederivate als Schutzkolloide enthalten, werden als Leimungsmittel und Beschichtungsmittel für Papier verwendet. Derartige Polymerdispersionen werden durch Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere durch radikalische Emulsionspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel in Gegenwart von Stärke oder
- 15 Stärkederivaten, die oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut worden sein können, als Schutzkolloid erhalten. Dabei werden peroxidische Initiatoren eingesetzt.

- In EP-A 0 735 065 ist die Herstellung amphotherer Polymerisatdispersionen in Gegenwart von Stärke und/oder Stärkederivaten durch Zweistufenpolymerisation beschrieben. Dabei
- 20 wird in einer ersten Verfahrensstufe eine Monomerenmischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von enzymatisch-hydrolytisch und/oder säurehydrolytisch abgebauter Stärke polymerisiert, wobei Peroxid, wie H_2O_2 , als wasserlöslicher Radikalinitiator mit der Stärkelösung vorgelegt wird oder aber in Kombination mit reduzierenden Komponenten im kontinuierlichen Zulaufverfahren
- 25 zudosiert wird. Die in der ersten Stufe erhaltene Dispersion wird mit einer weiteren Monomerenmischung polymerisiert, die außer den ethylenisch ungesättigten Monomeren A stickstoffhaltige Monomere B mit basischem Charakter enthält. Dabei werden als Radikalinitiatoren vorzugsweise Redox-Systeme aus Peroxiden und/oder Hydroperoxiden als Oxidationsmittel und einer reduzierenden Komponente eingesetzt, wobei die
- 30 reduzierende Komponente zusammen mit der in der ersten Verfahrensstufe hergestellten Dispersion vorgelegt wird und die oxidierende Komponente zeitgleich mit dem Monomerzulauf zudosiert wird.

- In EP-A 0 307 816 ist die Herstellung eines Papierleimungsmittels beschrieben, bei der
- 35 Stärke in wässriger Lösung zunächst enzymatisch und anschließend oxidativ in Gegenwart

- 2 -

von Wasserstoffperoxid abgebaut wird. Zu der wässrigen Lösung der abgebauten Stärke wird Wasserstoffperoxid als Radikalstarter auf einmal und anschließend eine

Emulsion aus Acrylnitril und n-Butylacrylat kontinuierlich zugegeben. Gleichzeitig mit dem Monomeren-Zulauf wird weiteres Wasserstoffperoxid separat kontinuierlich
5 zudosiert.

In DE-A 36 27 494 ist die Herstellung eines Leimungsmittels für Papier auf Basis feinteiliger wässriger Dispersionen von Copolymerisaten aus (Meth)Acrylnitril, Acrylsäureester sowie gegebenenfalls weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere in
10 einer Emulsionspolymerisation beschrieben. Die Copolymerisation der Monomere erfolgt in wässriger Lösung einer abgebauten Stärke in Gegenwart eines Peroxidgruppen enthaltenden Initiators. Dabei wird in einer ersten Stufe ein Teil der Monomeren zusammen mit Initiatorlösung in der wässrigen Stärkelösung vorgelegt und polymerisiert. Anschließend wird in einer zweiten Stufe der Rest der Monomere und der Initiatorlösung
15 kontinuierlich oder portionsweise zugefügt und polymerisiert.

Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen sind, was ihre Leimungswirkung anbetrifft, noch verbesserungsbedürftig.

20 Aufgabe der Erfindung ist, Leimungs- und Beschichtungsmittel für Papier auf Basis stärkehaltiger Polymerdispersionen mit verbesserter Leimungswirkung bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerdispersion durch Copolymerisation von 20 bis 70 Gewichtsteilen eines Monomerengemischs aus

25

- a) 2,5 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer (Meth)Acrylsäureester von einwertigen, gesättigten C₃-C₈-Alkoholen als Monomere A, und
- b) 0 bis 97,5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere als Monomere B

30

in 100 Gewichtsteilen einer wässrigen Lösung, die 5 bis 35 Gew.-% einer Stärke und/oder eines Stärkederivates enthält, in Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Peroxidgruppen enthaltenden Initiators, bei dem der Initiator gleichzeitig mit den Monomeren kontinuierlich zudosiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten
35 Zulauf-Zeitraum von 5 bis 60 Minuten eine erste Initiatormenge und in einem zweiten

Zulauf-Zeitraum von 30 bis 120 Minuten eine zweite Initiatormenge zudosiert wird, wobei die erste Initiatormenge größer als die zweite Initiatormenge ist.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß sich eine deutliche Verbesserung der
5 Leimungswirkung der hergestellten Polymerdispersion ergibt, wenn die Stärke während
der Polymerisation und über den gesamten Polymerisationszeitraum durch den
peroxidischen Initiator oxidativ abgebaut wird. Wird ein starker oxidativer Abbau über den
gesamten Polymerisationszeitraum durchgeführt, wird durch Zerstörung des
Schutzkolloides die Polymerdispersion instabil, was zu unerwünschten
10 Filtrationsrückständen führt. Durch den erfindungsgemäßen zweistufigen Initiatorzulauf
mit weniger Initiator in der zweiten Stufe läßt sich jedoch eine hohe Leimungswirksamkeit
der Polymerdispersion ohne Bildung von Filtrationsrückstand realisieren.

Geeignete Peroxidgruppen enthaltende Initiatoren sind Wasserstoffperoxid und organische
15 Peroxide, Hydroperoxide und Peroxodisulfate, beispielsweise Cumolhydroperoxid, t-
Butylhydroperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat.

Als Initiator bevorzugt ist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxid kann als Initiator allein
oder in Kombination mit einem Schwermetallsalz und gegebenenfalls einem weiteren
20 Reduktionsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid in
Kombination mit einem Schwermetallsalz, bevorzugt Eisen(II)sulfat, eingesetzt. Geeignete
weitere Reduktionsmittel sind beispielsweise Ascorbinsäure, Natriumdisulfit oder
Natriumdithionit. Da auch die in wässriger Lösung vorliegende Stärke selbst als
Reduktionsmittel wirkt, ist der Einsatz eines weiteren Reduktionsmittels weniger
25 bevorzugt. Das Schwermetallsalz wird im allgemeinen zusammen mit der wässrigen
Stärkelösung vorgelegt.

Zu der wässrigen Lösung enthaltend die Stärke und/oder das Stärkederivat und
gegebenenfalls das Schwermetallsalz wird das Monomergemisch kontinuierlich
30 zudosiert, wobei gleichzeitig in einem ersten Zulauf-Zeitraum von 5 bis 60 Minuten,
bevorzugt 10 bis 30 Minuten eine erste Initiatormenge und in einem zweiten Zulauf-
Zeitraum von 15 bis 180 Minuten, bevorzugt 30 bis 120 Minuten eine zweite
Initiatormenge zudosiert wird, wobei die erste Initiatormenge größer als die zweite
Initiatormenge ist. Im allgemeinen beträgt die erste Initiatormenge das zwei- bis vierfache
35 der zweiten Initiatormenge. Ist der Initiator Wasserstoffperoxid, so beträgt die erste

Initiatormenge bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% und die zweite Initiatormenge 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt zudosierten Monomerenmenge.

Es werden im allgemeinen 20 bis 70, bevorzugt 40 bis 50 Gewichtsteile eines
5 Monomerengemischs aus den Monomeren A und gegebenenfalls B in 100 Gewichtsteilen der wässrigen Lösung, die 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Stärke und/oder Stärkederivate enthält, copolymerisiert.

Monomere A sind beispielsweise n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-
10 Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Neopentylacrylat, n-Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Bevorzugte Monomere A sind n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat sowie deren Mischungen.

Geeignete weitere ethylenisch ungesättigte Monomere B sind beispielsweise ethylenisch
15 ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Maleinsäurehalbester, Styrol, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, weitere, von den Monomeren A verschiedene C₁- bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylate, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Decylacrylat, Palmitylacrylat und Stearylacrylat, sowie basische Verbindungen, wie Dimethylaminoethylmethacrylat,
20 Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Vinylimidazolin und N-Vinyl-2-methylimidazolin.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden

- 25 a) 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat als Monomer A mit
b) 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Styrol als Monomer B copolymerisiert,
wobei die Summe aus den Komponenten a) und b) 100 Gew.-% ergibt.

30

Die Copolymerisation der Monomeren A und gegebenenfalls B erfolgt in wässrigem Medium in Gegenwart einer Stärke oder eines Stärkederivats. Geeignete Stärken sind native Stärken wie Kartoffel-, Weizen-, Reis-, Tapioka- und Maisstärke. Geeignete Stärkederivate sind chemisch modifizierte Stärken wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-
35 oder quaternisierte Aminoalkylgruppen enthaltende Stärken. Die Stärken beziehungsweise Stärkederivate können vor Beginn der Polymerisationsreaktion einem acidolytischen oder

enzymatischen Abbau unterworfen werden. Es können ferner oxidativ abgebaute Stärken eingesetzt werden, die vor Beginn der Polymerisationsreaktion gegebenenfalls weiter acidolytisch oder enzymatisch abgebaut werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird oxidativ abgebaute Stärke in wässriger Lösung vorgelegt und enzymatisch abgebaut. Der enzymatische Abbau wird gestoppt und eine wässrige Schwermetallsalzlösung zugegeben. Zu dieser Lösung wird eine Monomerenemulsion, enthaltend die Monomere A und gegebenenfalls B in einem Emulgator, kontinuierlich zulaufen gelassen. Gleichzeitig mit der Monomeren-Zugabe
10 beginnt der Initiatorzulauf. Der Initiatorzulauf kann mit dem Monomerenzulauf enden oder darüber hinaus fortgesetzt werden.

- Es kann aber auch mit dem Initiatorzulauf erst nach Beginn des Monomerenzulaufs begonnen werden. Wesentlich ist, daß in dem zweiten Zulauf-Zeitraum insgesamt eine
15 geringere Initiatormenge als im ersten Zulauf-Zeitraum zudosiert wird.

Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen von 60 bis 100°C, vorzugsweise von 75 bis 95°C bei Normaldruck.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen sowie deren Verwendung als Leimungsmittel und Beschichtungsmittel für Papier.

- Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.
25

Beispiele

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele V1-V6

- 30 **Beispiel 1**

- In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflusskühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, legt man 144 g einer oxidativ abgebauten Stärke mit einem COO⁻-Substitutionsgrad von 0,03-0,04 und einem
35 K-Wert von 34 (bestimmt nach DIN53726) (Amylex 15 der Fa. Südstärke) und 298 g Wasser vor und erwärmt unter Rühren in 25 Minuten auf eine Temperatur von 85°C. Dann

fügt man 1,6 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Calciumacetatlösung und 10 g einer 1 gew.-%igen handelsüblichen Enzymlösung (α -Amylase, Termamyl 120 L der Fa. Novo Nordisk) zu. Nach 30 Minuten wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 16 g Eisessig abgestoppt. Man fügt außerdem 32 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Eisen(II)sulfatlösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gibt man innerhalb von 90 Minuten eine Mischung aus 100 g Wasser, 5 g einer 4 gew.-%igen Emulgatorlösung (Na-C₁₄-C₁₅-alkylsulfonate, Emulgator K 30 der Fa. Bayer AG), 84 g n-Butylacrylat und 196 g Styrol hinzu. Gleichzeitig mit dem Monomerenzulauf beginnt der Initiatorzulauf. Innerhalb der ersten 30 Minuten werden 40 g einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Anschließend werden in 75 Minuten 13 g einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nachdem die gesamte Monomerenmenge zudosiert worden ist, wird die Temperatur bis zum Ende des Initiatorzulaufes auf Polymerisationstemperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ein pH-Wert der Dispersion von 5 eingestellt. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-%, einem LD-Wert von 93 % (Transmission von Weißlicht), einem Teilchendurchmesser von 88 nm und einem Filtrationsrückstand von < 0,002 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz.

Vergleichsbeispiel VI

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflusskühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtungen zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, legt man 144,5 g der oxidativ abgebauten Stärke aus Beispiel 1 und 303 g Wasser vor und erwärmt unter Rühren in 25 Minuten auf eine Temperatur von 85°C. Dann fügt man 1,6 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Calciumacetatlösung und 20 g der 1 gew.-%igen Enzymlösung aus Beispiel 1 zu. Nach 30 Minuten wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 16 g Eisessig abgestoppt. Man fügt außerdem 32 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Eisen(II)sulfatlösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gibt man innerhalb von 90 Minuten eine Mischung aus 100 g Wasser, 5 g einer 4 gew.-%igen Emulgatorlösung (Emulgator K 30 der Fa. Bayer AG), 84 g n-Butylacrylat und 196 g Styrol hinzu. Gleichzeitig beginnt der Initiatorzulauf. In 90 Minuten werden 40 g einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach Zugabe der gesamten Monomerenmenge wird die Temperatur noch bis zum Ende des Initiatorzulaufes auf Polymerisationstemperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ein pH-Wert der Dispersion von 5 eingestellt. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42,9 Gew.-%, einem LD-Wert von 90%,

einem Teilchendurchmesser von 101 nm und einem Filtrationsrückstand von 0,02 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz.

Vergleichsbeispiel V2

5

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflusskühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, legt man 144,5 g der oxidativ abgebauten Stärke aus Beispiel 1 und 330 g Wasser vor und erwärmt unter Rühren in 25 Minuten auf eine Temperatur von 85°C. Dann fügt man 1,6 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Calciumacetatlösung und 20 g der 1 gew.-%igen Enzymlösung aus Beispiel 1 hinzu. Nach 30 Minuten wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 16 g Eisessig abgestoppt. Man fügt außerdem 32 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Eisen(II)sulfatlösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gibt man innerhalb von 90 Minuten eine Mischung aus 100 g Wasser, 5 g der Emulgatorlösung aus Beispiel 1, 84 g n-Butylacrylat und 196 g Styrol hinzu. Gleichzeitig beginnt der Initiatorzulauf. Man gibt 13 g einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung in 90 Minuten zu. Nach Ende der Monomeren-Zugabe wird die Temperatur bis zum Ende des Initiatorzulaufes auf Polymerisationstemperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und ein pH-Wert der Dispersion von 5 eingestellt. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 43,5 Gew.-%, einem LD-Wert von 90%, einem Teilchendurchmesser von 119 nm und einem Filtrationsrückstand von 0,004 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz.

25

Vergleichsbeispiel V3 (nach EP-A 0 735 065)

Erste Verfahrensstufe:

In einem Doppelmantelrührbehälter mit Flügelrührer, Rückflusskühler und N₂-Zuleitung werden 500 Gewichtsteile Wasser vorgelegt und unter Rühren 126 Teile Kartoffelstärkeacetatester mit einem Substitutionsgrad von 0,03 zugegeben. Anschließend versetzt man mit 0,3 Gewichtsteilen α -Amylase, heizt auf 80°C und hält diese Temperatur 2 Stunden lang. Nach Zugabe von 3 Gewichtsteilen Natriumperoxodisulfat, gelöst in 15 Gewichtsteilen Wasser, wird eine Mischung von 30 Gewichtsteilen Styrol, 15 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 1 Gewichtsteil Acrylsäure über einen Zeitraum von 40 Minuten kontinuierlich zudosiert. Nach Ende des Zulaufs rührt man weitere 60 Minuten bei 80°C.

Zweite Verfahrensstufe:

Zur vorliegenden Dispersion der ersten Verfahrensstufe gibt man bei 80°C ein Gewichtsteil Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz gelöst in 10 Gewichtsteilen Wasser zu. Unmittelbar danach werden bei gleichzeitigem Dosierbeginn, aber getrennt voneinander ein Gemisch von 90 Gewichtsteilen Styrol und 45 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, ein Gemisch von 16 Gewichtsteilen Trimethylammoniummethacrylat-Chlorid in 14 Teilen Wasser und ein Gemisch von 3 Gewichtsteilen Wasserstoffperoxid in 35 Gewichtsteilen Wasser über einen Zeitraum von 150 Minuten kontinuierlich zudosiert. Nach Ende der Dosierung rührt man 20 Minuten bei 85°C nach und erhält nach dem Abkühlen eine koagulatfreie Polymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 Gew.-% und einem pH-Wert von 5,5 und einer mittleren Teilchengröße von 110 nm.

Vergleichsbeispiel V4 (nach EP-A 0 735 065)Erste Verfahrensstufe:

In einem 1l-Doppelmantelrührbehälter mit Flügelrührer, Rückflusskühler und N₂-Zuleitung werden 500 Gewichtsteile entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 315 Gewichtsteile einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke zugegeben. Danach gibt man 0,3 Teile α -Amylase zu, heizt auf 80°C auf und hält diese Temperatur 2 Stunden lang. Anschließend werden 3 Gewichtsteile 37 gew.%ige Formaldehydlösung zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 3 Gewichtsteilen Natriumperoxdisulfat werden innerhalb von 35 Minuten eine Mischung aus 15 Gewichtsteilen Styrol, 30 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 2 Gewichtsteilen Acrylsäure kontinuierlich zudosiert. Man lässt noch 1 Stunde nachpolymerisieren.

Zweite Verfahrensstufe:

Zur vorliegenden Dispersion der ersten Verfahrensstufe wird bei 82°C 1 Teil Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz in 10 Teilen Wasser gelöst zugegeben. Unmittelbar danach werden bei gleichzeitigem Dosierbeginn getrennt voneinander eine Lösung von 3 Teilen Wasserstoffperoxid in 10 Teilen Wasser und eine Lösung von 30 Teilen Trimethylammoniummethacrylat-Chlorid in 20 Teilen Wasser und eine Mischung von 90 g Styrol und 60 g n-Butylacrylat über einen Zeitraum von 120 Minuten kontinuierlich zudosiert. Man lässt noch eine Stunde bei dieser Temperatur

nachpolymerisieren und erhält nach Zugabe von 9 Teilen 20 gew.-%iger Natronlauge eine koagulatfreie Dispersion.

Vergleichsbeispiel V5 (nach DE-A 36 27 594)

5 In einem 11-Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler, Dosiervorrichtungen und Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 31,8 g einer oxidativ abgebauten Stärke und 219 g Wasser vorgelegt und unter Rühren 30 Minuten auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Dann fügt man 1 g einer 1 gew.-%igen wässrigen
10 Calciumacetatlösung und 1,6 g einer 1 gew.-%igen handelsüblichen Enzymlösung (α -Amylase) zu. Nach 20 Minuten wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 4 g Eisessig abgestoppt. Man fügt außerdem 7 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Eisen(II)sulfatlösung und 0,34 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 85°C gehalten. Bei dieser Temperatur gibt
15 man innerhalb von einer Stunde eine Mischung aus 40 g Acrylnitril und 33,5 g n-Butylacrylat und separat davon ebenfalls innerhalb von einer Stunde 61 ml einer 0,7 gew.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Nachdem die gesamte Monomerenmenge zudosiert ist, polymerisiert man noch eine Stunde bei einer Temperatur von 85°C nach. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 26,3 Gew.-%. Der LD-Wert der Dispersion
20 beträgt 96 %.

Vergleichsbeispiel V6 (nach EP 0 307 816 B1)

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Dosiervorrichtungen und einer
25 Einrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden unter Rühren 20,7 Teile einer 82 gew.-%igen wässrigen kationischen Kartoffelstärke ($\eta = 0,1$ dl/g, Substitutionsgrad 0,025 mol Stickstoff pro Mol Glucoseeinheit) in 133 Gew.-Teilen Wasser bei 85°C gelöst. Man fügt 3,7 Gewichtsteile Eisessig und 0,03 Gewichtsteile Eisen(II)sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) zu, gibt dann 0,8 Teile 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxid-
30 Lösung zu und nach 20 Minuten nochmals 0,8 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxid-Lösung. Man dosiert anschließend innerhalb von 2 Stunden eine Emulsion von 44 Teilen n-Butylacrylat und 39 Teilen Styrol in einer Lösung von 0,045 Teilen Natriumlaurylsulfat in 29 Teilen Wasser und gleichbeginnend damit aus einem zweiten Zulaufgefäß 14 Teile einer 5,5 gew.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung. Nach Beendigung der Monomeren- und
35 Wasserstoffperoxid-Zugabe wird noch eine Stunde bei 85°C nachpolymerisiert. Man

erhält eine kationische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einem LD-Wert von 86.

Anwendungstechnische Prüfung

5

Auf einem nicht vorgeleimten, mit gefälltem Calciumcarbonat gefülltem Papier (70 % Birken-, 30 % Kiefersulfat) wurde die Oberflächenleimungswirkung von Leimpresenflotte (Konzentration: 2 g/l) gemäß Beispiel 1 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V6 gemessen. Es wurden der Cobb-Wert nach DIN 53132 und die

10 Tintenschwimmdauer nach DIN 53126 bestimmt. Je niedriger der Cobb-Wert und je höher die Tintenschwimmdauer, um so wirksamer ist das Leimungsmittel.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

15 **Tabelle**

Leimungsmittel	Cobb-Wert [g/m ²]	Tintenschwimmdauer [min.]
Beispiel 1	30	20
Vergleichsbeispiel V1	35	10
Vergleichsbeispiel V2	70	2
Vergleichsbeispiel V3	92	0
Vergleichsbeispiel V4	106	0
Vergleichsbeispiel V5	48	7
Vergleichsbeispiel V6	55	4

Durch starken oxidativen Abbau der Stärke (Beispiel 1) läßt sich eine Verbesserung der Leimungswirkung gegenüber dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele) erreichen.

20

Dabei zeigt Vergleichsbeispiel V1, dass nur durch den zweistufigen Initiatorzulauf gemäß Beispiel 1 ein niedriger Filtrationsrückstand erreicht wird. Vergleichsbeispiel V2 zeigt, dass mit einer geringen Wasserperoxidmenge zwar wenig Filtrationsrückstand, aber kaum Leimungswirkung erzielt wird.

25

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer Polymerdispersion durch Copolymerisation von 20
bis 70 Gewichtsteilen eines Monomergemischs aus
- a) 2,5 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer (Meth)Acrylsäureester von
einwertigen, gesättigten C₃-C₈-Alkoholen als Monomere A, und
- 10 b) 0 bis 97,5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter
Monomere als Monomere B
- in 100 Gewichtsteilen einer wässrigen Lösung, die 5 bis 35 Gew.-% einer Stärke
oder eines Stärkederivats enthält, in Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines
- 15 Peroxidgruppen enthaltenden Initiators, bei dem Initiator und Monomere
kontinuierlich zudosiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten
Zulauf-Zeitraum von 5 bis 60 Minuten eine erste Initiatormenge und in einem
zweiten Zulauf-Zeitraum von 15 bis 180 Minuten eine zweite Initiatormenge
zudosiert wird, wobei die erste Initiatormenge größer als die zweite Initiatormenge
- 20 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Initiatormenge
das zwei- bis vierfache der zweiten Initiatormenge beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator
Wasserstoffperoxid ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Initiatormenge
2 bis 4 Gew.-% und die zweite Initiatormenge 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das
- 30 Gewicht der insgesamt zudosierten Monomerenmenge, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein
Monomergemisch aus
- 35 a) 50 bis 90 Gew.-% n-Butylacrylat als Monomere A und
b) 10 bis 50 Gew.-% Styrol als Monomere B

- 12 -

copolymerisiert wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
Stärke beziehungsweise das Stärkederivat vor Beginn der Polymerisation
acidolytisch oder enzymatisch abgebaut wird.
- 10 7. Polymerdispersion, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1
bis 6.
- 15 8. Verwendung der Polymerdispersion nach Anspruch 7 als Leimungs- und
Beschichtungsmittel für Papier.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F251/00 C08F220/00 C08B31/00 C08L3/00 D21H17/00
D21H3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08B C08L D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 924 222 A (BAYER AG) 23 June 1999 (1999-06-23) the whole document	1-8
A	DE 37 30 887 A (BASF AG) 23 March 1989 (1989-03-23) the whole document	1-8
A	EP 0 276 770 A (BASF AG) 3 August 1988 (1988-08-03) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2001

Date of mailing of the international search report

19/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08897

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0924222	A	23-06-1999	DE 19756372 A1	24-06-1999
			AU 739157 B2	04-10-2001
			AU 9702398 A	08-07-1999
			EP 0924222 A1	23-06-1999
			JP 11240906 A	07-09-1999
			US 6310132 B1	30-10-2001
DE 3730887	A	23-03-1989	DE 3730887 A1	23-03-1989
			AT 82783 T	15-12-1992
			AU 2220188 A	16-03-1989
			CA 1327146 A1	22-02-1994
			DE 3876192 D1	07-01-1993
			DK 510788 A	16-03-1989
			EP 0307816 A2	22-03-1989
			ES 2037165 T3	16-06-1993
			FI 884196 A	16-03-1989
			JP 1097297 A	14-04-1989
			NO 884078 A	16-03-1989
			NZ 226157 A	28-05-1990
			US 4908240 A	13-03-1990
EP 0276770	A	03-08-1988	DE 3702712 A1	11-08-1988
			AT 66263 T	15-08-1991
			AU 591375 B2	30-11-1989
			AU 1110588 A	04-08-1988
			CA 1303765 A1	16-06-1992
			DE 3864152 D1	19-09-1991
			DK 44588 A	31-07-1988
			EP 0276770 A2	03-08-1988
			ES 2023442 T5	16-01-1992
			FI 880037 A ,B,	31-07-1988
			JP 2518884 B2	31-07-1996
			JP 63203895 A	23-08-1988
			KR 9514937 B1	18-12-1995
			NO 880391 A ,B,	01-08-1988
			NZ 223346 A	28-06-1989
			US 4835212 A	30-05-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Akter.....

PCT, 1/08897

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F251/00 C08F220/00 C08B31/00 C08L3/00 D21H17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08B C08L D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandte Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 924 222 A (BAYER AG) 23. Juni 1999 (1999-06-23) das ganze Dokument	1-8
A	DE 37 30 887 A (BASF AG) 23. März 1989 (1989-03-23) das ganze Dokument	1-8
A	EP 0 276 770 A (BASF AG) 3. August 1988 (1988-08-03) das ganze Dokument	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.1.02

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beamteter

Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akten:

PCT/ _ 1/08897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0924222 A	23-06-1999	DE 19756372 A1	24-06-1999
		AU 739157 B2	04-10-2001
		AU 9702398 A	08-07-1999
		EP 0924222 A1	23-06-1999
		JP 11240906 A	07-09-1999
		US 6310132 B1	30-10-2001
DE 3730887 A	23-03-1989	DE 3730887 A1	23-03-1989
		AT 82783 T	15-12-1992
		AU 2220188 A	16-03-1989
		CA 1327146 A1	22-02-1994
		DE 3876192 D1	07-01-1993
		DK 510788 A	16-03-1989
		EP 0307816 A2	22-03-1989
		ES 2037165 T3	16-06-1993
		FI 884196 A	16-03-1989
		JP 1097297 A	14-04-1989
		NO 884078 A	16-03-1989
		NZ 226157 A	28-05-1990
		US 4908240 A	13-03-1990
EP 0276770 A	03-08-1988	DE 3702712 A1	11-08-1988
		AT 66263 T	15-08-1991
		AU 591375 B2	30-11-1989
		AU 1110588 A	04-08-1988
		CA 1303765 A1	16-06-1992
		DE 3864152 D1	19-09-1991
		DK 44588 A	31-07-1988
		EP 0276770 A2	03-08-1988
		ES 2023442 T5	16-01-1992
		FI 880037 A ,B,	31-07-1988
		JP 2518884 B2	31-07-1996
		JP 63203895 A	23-08-1988
		KR 9514937 B1	18-12-1995
		NO 880391 A ,B,	01-08-1988
		NZ 223346 A	28-06-1989
		US 4835212 A	30-05-1989